



Attorney Docket # 5352-8

Patent

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of

Baoping HAN et al.

Serial No.: 10/682,593

Filed: October 09, 2003

For: A Process for Carrying Out Gas-Liquid
Countercurrent Processing

Mail Stop
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

LETTER TRANSMITTING PRIORITY DOCUMENT

SIR:

In order to complete the claim to priority in the above-identified application under 35 U.S.C. §119, enclosed herewith is a certified copy of each foreign application on which the claim of priority is based: Application No. **02133140.5**, filed on October 10, 2002, in China; Application No. 02133121.9, filed on October 10, 2002.

Respectfully submitted,
COHEN, PONTANI, LIEBERMAN & PAVANE

By

Edward M. Weisz
Reg. No. 37,257
551 Fifth Avenue, Suite 1210
New York, New York 10176
(212) 687-2770

Dated: January 22, 2004

证 明

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请副本

申 请 日： 2002 10 10

申 请 号： 02 1 33140.5

申 请 类 别： 发明

发明创造名称： 一种气液逆流加工处理方法

申 请 人： 中国石油化工股份有限公司；中国石油化工股份有限公司
抚顺石油化工研究院

发明人或设计人：韩保平；曾榕辉；武平；晋梅；孙洪江；宋若霞

中华人民共和国
国家知识产权局局长

王 景 川

2003 年 11 月 17 日

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

权 利 要 求 书

1、一种气液逆流加工处理方法，液相原料及气相反应物逆流通过固定床催化剂床层，其特征在于所述的催化剂床层由空隙率沿液相流动方向逐渐降低的两种以上的催化剂床层组成：逆流操作反应器的底部为低空隙率催化剂床层，其空隙率为 0.25~0.55；反应器上部为高空隙率催化剂床层，其空隙率为 0.35~0.90。

2、按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述的低空隙率催化剂床层的空隙率为 0.30~0.50，高空隙率床层的空隙率为 0.45~0.80。

3、按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述的催化剂床层包括 2~5 个催化剂床层。

4、按照权利要求 1、2 或 3 所述的方法，其特征在于所述的低空隙率床层使用的催化剂为球形、条形、三叶草形或四叶草形。

5、按照权利要求 1、2 或 3 所述的方法，其特征在于所述的高空隙率床层使用的催化剂为环形、车轮形、带孔的球形或大粒度条形、三叶草形或四叶草形。

6、按照权利要求 1、2 或 3 所述的方法，其特征在于所述的高空隙率床层使用的催化剂是单一一种粒度和形状的催化剂，或者是低空隙率催化剂与高空隙率催化剂和/或惰性填料混合装填。

7、按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述的液相原料为柴油馏分、润滑油、VGO 或蒸汽裂解尾油，气相反应物为氢气。

8、按照权利要求 7 所述的方法，其特征在于所述的低空隙率床层占催化剂总体积的 20~90%。

9、按照权利要求 7 所述的方法，其特征在于所述的低空隙率床层占催化剂总体积的 30~80%。

10、按照权利要求 7 所述的方法，其特征在于操作条件为：反应温度 240—427℃；反应压力为 1.0—20.0MPa；氢油体积比为 50—2000；液时体积空速为



0.1—7.5h⁻¹。

说明书

一种气液逆流加工处理方法

1、技术领域

本发明涉及一种气液逆流加工处理方法，特别是石油炼制和有机化工技术领域的气液逆流加工处理方法，具体地说是一种气、液、固三相逆流接触催化反应的改进方法，尤其适用于烃类加氢处理的石油炼制领域。

2、背景技术

目前，在石油炼制和有机化工技术领域，为了增加反应的效率和节约装置的能耗，世界各石化大公司越来越重视研究开发气液逆流操作反应器。原因是气液逆流操作反应器不仅可以增加气液两相的反应效率，降低有效催化剂的用量，节约生产成本，增加效益，而且还可以使发生吸、放热反应的反应器在准等温反应条件下进行化学反应，降低了装置的操作成本，增加了工厂效益。

随着世界对油品质量规定的日趋严格，烃类加氢工艺也逐渐趋向采用气液逆流操作反应器。因为现有的烃类加氢工艺较多采用氢气与烃类原料并流向下流动，同催化剂床层接触并进行催化反应的固定床加氢工艺，但反应过程中生成的硫化氢、氨气及烃类小分子会对该工艺进一步的反应，如脱硫、脱氮、芳烃饱和及加氢裂化等有较大的抑制作用，使反应速率下降。尤其是脱芳反应，原因是脱芳反应是可逆反应，反应深度与反应温度成反比，而与氢分压成正比，而工业加氢装置是绝热反应器，不可避免的造成反应温度越来越高，使芳烃饱和速率降低，所以分段加氢和/或气液逆流加氢工艺就成为上述问题的较好手段，该工艺不仅可以增大反应的氢分压，及时除掉反应产生的 H_2S 、 NH_3 ，还可以使反应器的反应温度趋于等温或较小温差。USP 5,985,135 就公开了一种上流式反应器与下流式反应器的两段加氢方法，其中在一段反应器后面接一个汽提装置。但该工艺仍没有从根本上解决有害气体的脱除问题，且投资较大。

为了从根本上解决有害气体的脱除问题，更多的炼油公司在研究气液逆流加氢工艺。但目前烃类加氢处理反应器都是单一功能催化剂床层采用单一类型的功能催化剂，将其装填在一起形成一催化剂床层。反应在液相状态下进行，为保证催化剂效率因子，只能采用小颗粒催化剂。此外，由于催化剂床层很高，又处在液体浸泡中，只能采用实心结构才能保证催化剂强度。因此，工业应用的催化剂都是粒径 3mm 以下的球形或条形催化剂，此类催化剂床层空隙率为 0.35-0.45，比常规的逆流操作的空隙率 (> 0.95) 小得多。在这样大小床层空隙率的反应器进行逆流操作，易产生液泛，造成装置运转不稳定。USP 5,985,131、USP 6,007,787 中提出有气体旁路的催化剂装填方法来避免液泛。该发明虽然可以降低反应器的持液量，适当增加了反应器气液操作的范围，但它没有与整个反应器的气液分布关联起来，仍然容易产生液泛，另外反应器的利用率也不高，对烃类加氢处理这样的大型反应器，可操作性较低。在化工和环保技术领域，也有些过程存在类似问题。

3、发明内容

为了改进现有的气液逆流接触催化反应工艺的不足，本发明从催化剂装填方面提供了一种催化剂级配装填的气液逆流接触催化反应工艺，本发明方法可以在较高气、液比下稳定运转。

本发明的具体技术方案为，液相原料及气相反应物逆流通过固定床催化剂床层，其中催化剂床层由空隙率沿液相流动方向逐渐降低的至少两个以上的催化剂床层组成：

(1) 逆流操作反应器的底部装填常规粒度、低空隙率的催化剂，当然也可以装填大空隙率的催化剂，优先选择常规粒度、低空隙率的催化剂，形成低空隙率的催化剂床层。空隙率一般为 0.25~0.55，优选 0.30~0.50。

(2) 从原料油入口，沿液相液体原料流动方向至常规粒度、空隙率的催化剂床层区间的反应段装填高空隙率的催化剂，用于形成高空隙率的催化剂床层。

空隙率一般为 0.35~0.90，优选 0.45~0.80。

本发明方法通过研究烃类逆流加氢处理等工艺系统中轴向不同位置的气、液流量分布发现，由于反应过程中产生的小分子物质以及原料在反应条件下的部分气化，使得在反应器上部的气、液体积比增大，易产生液泛。本发明通过采用不同空隙率的催化剂进行级配，适应了不同轴向位置的气液比，改善了逆流反应器的气液流速分配，增加了逆流操作装置的操作稳定性并提高的操作弹性。烃类原料加氢反应需要一定的氢油体积比，氢油比太低时不能满足反应的需求，本发明方法可以在保证稳定运转的条件下有效地提高氢油体积比，使该类工艺的实用性大大增强。

4、具体实施方式

本发明方法采用不同空隙率的催化剂床层，空隙率由上至下逐渐降低，可以选择两种或两种以上不同空隙率的催化剂，一般可以选用 2~10 种催化剂，各床层催化剂的空隙率可以根据原料的性质、在运转时产生的小分子物质的量、原料在操作条件下的气化率等因素确定。系统中气液体积变化大的工艺，采用空隙率差别大的催化剂床层，并可采用数量较多的床层数，气液体积变化小的工艺过程，可以采用空隙率差别小的催化剂床层，床层数量可适当减少。不同的床层按照原料反应特征，采用相同或不同性质的催化剂。

反应器底部催化剂床层的空隙率一般为 0.25~0.55，优选 0.30~0.50，上层空隙率一般为 0.35~0.90，优选 0.45~0.80，中间可以根据需要设置空隙率介于上层和底层空隙率之间的催化剂床层。

不同的催化剂床层空隙率需要采用不同形状和颗粒度的催化剂，反应器底部（空隙率为 0.30~0.50）的催化剂可以选用常规粒度、形状的催化剂，如球形、条形、三叶草、四叶草等。球形直径一般为 1.0mm~3.0mm，条形、三叶草、四叶草的直径一般为 1.0mm~2.5mm，长度为 3.0~8.0mm。上部催化剂床层（空隙率为 0.45~0.80）采用异形催化剂，如环形、车轮形、带孔的球形或大粒度的

条形、三叶草、四叶草等，球形直径一般为 1.5mm~6.0mm，条形、三叶草、四叶草的直径一般为 1.5mm~4.5mm，长度为 3.0~8.0mm，环形一般直径 8~50mm，长度为 8~50mm，车轮形一般直径为 8~50mm，长度为 8~30mm。增大催化剂床层的空隙率可以采用不同粒度和形状的催化剂，也可以通过与大空隙率的催化剂或惰性填料混合装填得到空隙率高的催化剂床层。混合装填的不同催化剂仅是指粒度和形状不同，其他，如活性金属组分等都相同。所述的惰性填料是指小颗粒的拉西环尤其是短拉西环。混合装填的原因是不同粒度催化剂或填料之间的均匀混合，可以产生一种均匀的床层结构，即一颗或几颗催化剂被一颗高空隙率的催化剂或惰性填料隔开，可以产生颗粒尺度上的高空隙率。

对于柴油等烃类的加氢处理，可以采用两个催化剂床层，低空隙率床层占催化剂总体积的 20~90%，优选 30~80%。操作条件是适合烃类加氢的工艺条件，反应操作条件一般为：反应温度 240—427℃；反应压力为 1.0—20.0MPa；氢油体积比为 50—2000；液时体积空速为 0.1-7.5h⁻¹。具体范围与所加工的原料油馏程范围、性质及加工目的有关。一般轻质馏分加氢处理的温度、压力、氢油比较低，空速较大，重质馏分加氢处理的温度、压力、氢油比较高，空速较小。

本发明适用于各类轻重馏分油及渣油的加氢转化，尤其适用于反应温度位于原料油馏程之内的轻重馏分油加氢处理，如柴油（180~390℃）加氢脱硫、脱芳、精制润滑油或加氢生产润滑油基础油、VGO 等馏分的加氢裂化、乙烯蒸汽裂解尾油（200~465℃）加氢(脱色)或生产化工原料、生产纺丝沥青、针状焦的原料等加氢处理过程。通过选择适宜性质和形状的催化剂，本发明方法还可以用于化工、环保等类似工艺过程。

下面实施例是对本发明的进一步说明，它并不限制本发明的使用范围。

实施例 1~11 与比较例

本试验主要考察本发明加氢工艺与现有逆流加氢工艺的操作条件范围。以柴油脱硫、脱芳为例。原料油性质和操作条件见表—1，本试验所用催化剂及惰

性材料物化性质见表—2。本试验均在连续试验装置上进行。通过试验，对于本实验的原料油若使其产品质量合格，底部小空隙率催化剂床层占催化剂总体积不低于 40%，因此该试验取底部小空隙率催化剂床层占催化剂总体积的 45%。试验结果见表—3。

表—1 试验原料油主要性质及操作条件

原料油		操作条件	
项目	数据	项目	数据
密度(20℃), g/ml	0.8793	反应温度, °C	340
馏程, °C		反应压力, MPa	8.0
IBP / 10%	205 / 234	空速, h ⁻¹	1.5
30/50%	258 / 282		
70%/90%	309 / 336		
EBP	349		

表—2 试验惰性填料及催化剂主要性质

项目	惰性填料	催化剂	
形状	拉西环	三叶草	拉西环
	A	B	C
直径, mm	25×25	2.03	16×16
空隙率	0.761	0.48	0.751

表—3 实验结果

实施例	比较例	1	2	3
高空隙率床层(1)	B	C:B=2:8	C:B=3:7	C:B=4:6
(1) 的空隙率	0.48	0.557	0.606	0.653
低空隙率床层(2)	B	B	B	B
最大进料氢油体积比	250	412	490	565

续表—3 实验结果

实施例	4	5	6	7
高空隙率床层	C:B=5:5	C:B=7:3	C	A:B=2:8
(1) 的空隙率	0.687	0.732	0.751	0.661
低空隙率床层 (2)	B	B	B	B
最大氢油比	723	830	900	580

续表—3 实验结果

实施例	8	9	10	11
高空隙率床层 (1)	A:B=3:7	A:B=4:6	A:B=5:5	A:B=7:3
(1) 的空隙率	0.672	0.691	0.752	0.755
低空隙率床层 (2)	B	B	B	B
最大氢油比	653	733	907	963

由实验结果可见，本发明的空隙率与粒度级配装填，在一定的空速下的氢油比操作范围远远大于现有常规粒度和空隙率催化剂的装填方案，增加了逆流操作装置的可操作性。